

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ АМИНЫ—ФЕНОЛЫ

А. С. НАУМОВА, К. А. ПРОКОПЬЕВА

(представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Реакция араминирования, играющая большую роль в синтезе красящих веществ, значительно ускоряется в присутствии некоторых минеральных и органических веществ. Кояин В. В. изучил реакцию араминирования некоторых оксипроизводных антрахинона в присутствии различных добавок. Он установил, что эта реакция ускоряется веществами, легко дающими комплексы с ароматическими аминами, и что каталитическая активность этих веществ тем больше, чем менее прочен комплекс, образующийся в реагирующей системе.

Фенолы и амины отличаются большой способностью к комплексообразованию.

Представляло интерес методом термического анализа проследить, найдет ли отражение на диаграммах плавкости характер химического взаимодействия и наличие комплексных соединений в системах, составленных из веществ, участвующих в реакции араминирования.

Вещества, используемые в данной работе, подвергались тщательной очистке. Анилин после многократной перегонки с металлическим натрием имел температуру кипения 184° при давлении 757 мм. Орто-толуидин очищался двойной перегонкой. Взята фракция, кипящая при 197° и давлении 758 мм. Паратолуидин перекристаллизовывался из ксилола, после чего он плавился при $45,5^\circ$. Резорцин и хинизарин очищались также перекристаллизацией: первый из бензола (температура плавления $109,5\text{--}110^\circ$) и второй—из ледяной уксусной кислоты (температура плавления 194°). Для термического анализа каждая смесь готовилась отдельно.

Термический анализ проведен визуально-политермически. Кривые ликвидуса строились по температурам выделения первых кристаллов из растворов.

Для определения низких температур кристаллизации, в системе резорцин-анилин, смеси охлаждались жидким воздухом.

Реакция араминирования лучше идет при повышенной температуре (184°). Чтобы проследить, оказывает ли какое-нибудь влияние на поведение системы изменение температуры, измерения производились до и после обработки системы нагреванием до 200°C . Нагревание проводилось на глицериновой бане так, чтобы температура изменялась равномерно на $4\text{--}5^\circ$ в минуту. При температуре 200° каждая смесь выдерживалась в течение 5 мин. и только после этого определялась температура кристаллизации.

Система резорцин-паратолуидин

Результаты измерения температур появления первых кристаллов (до обработки системы нагреванием) графически изображены на рис. 1.

Обе кривые ликвидуса состоят из трех ветвей, двух ветвей кристаллизации чистых компонентов и ветви кристаллизации образующегося легкоплавкого соединения $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ с конгру-

энтной температурой плавления. Область концентраций, в которой существует соединение, небольшая (от 55 до 75 мол. % паратолуидина). Температура плавления соединения намного ниже температур плавления чистых компонентов. Эвтектические точки отвечают примерно 55 и 75 мол. % паратолуидина. Нагревание до 200° и последующее охлаждение системы существенных изменений не производит. Дистектическая точка (при 67 мол. % паратолуидина), отвечающая составу соединения, своей абсциссы не меняет. Однако максимум на кривой ликвидуса становится более размытым. Образующееся комплексное соединение после обработки системы нагреванием становится термически еще менее стойким, при плавлении оно диссоциирует. Температура плавления его несколько снижается (примерно от 13° до 11°). Температура плавления первой эвтектики, напротив, значительно повышается (приблизительно от -14° до 0°), а второй изменяется мало (от 10° до 9°).

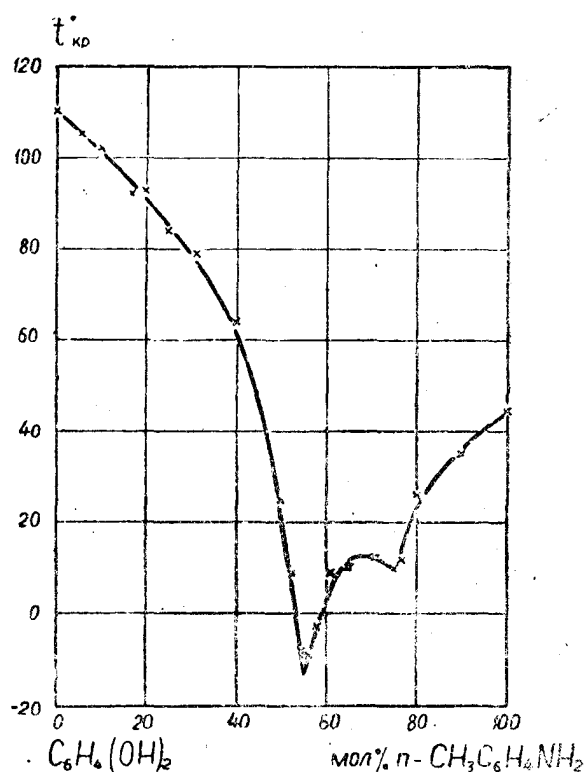
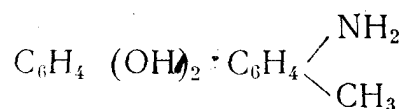


Рис. 1.

Система резорцин-ортотолуидин

Диаграммы кристаллизации до (рис. 2) и после нагревания системы до 200° , полученные нами¹⁾, по виду аналогичны диаграммам плавкости, изученным Кремманом для системы анилин-гидрохинон [1] и Шушуновым с Зоузолковой для системы паратолуидин-гидрохинон [2]. Диаграммы состоят из двух ветвей, одна из которых отвечает кристаллизации резорцина, а другая—соединению, образующемуся при взаимодействии резорцина с ортотолуидином. Дистектическая точка второй ветви, с температурой плавления 67° (рис. 2), соответствует 50 мол. %, то есть соединению состава:



¹⁾ Кривую ликвидуса, полученную после нагревания системы до 200° , мы не приводим по соображениям, указанным ниже.

Эвтектика имеет температуру плавления 64° и приходится на 60 мол. % резорцина. После обработки системы нагреванием максимум сглаживается, указывая, таким образом, на малую термическую стойкость соединения.

Система хинизарин-паратолуидин

Данные, полученные при определении температуры выделения первых кристаллов из раствора, приведены на рис. 3¹⁾. Обе кривые ликвидуса в своем ходе повторяют одна другую. Они имеют эвтектику с содержанием 97,5 мол. % паратолуидина с температурой плавления $39-40^{\circ}$ и точку перегиба при 42 мол. % паратолуидина. Наличие точки перегиба на кривой кристаллизации свидетельствует

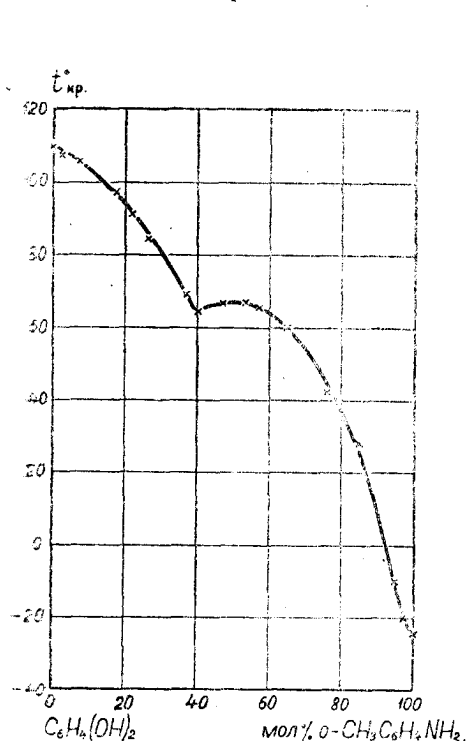


Рис. 2.

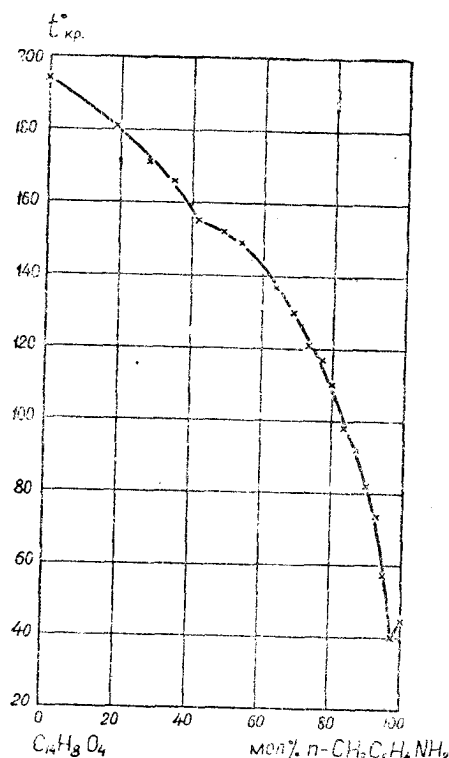
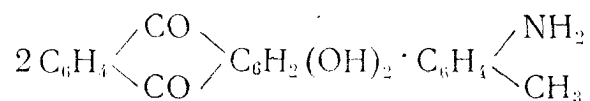


Рис. 3.

о наличии химического взаимодействия в системе и образовании incongruently melting compound. Состав последнего определить трудно, так как другие свойства данной системы не изучены. Можно думать, что скрытый максимум приходится на 33,3 мол. % паратолуидина и соединение имеет следующий состав:



Полученные данные показывают, что смеси, содержащие более 50 мол. % паратолуидина (область существования комплексного соединения), после обработки нагреванием кристаллизуются при более низкой температуре, чем до такой обработки. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что образующееся соединение при нагревании несколько разлагается. Точка перегиба на кривой кристаллизации становится менее резко выраженной.

¹⁾ Вторая кривая ликвидуса не приводится, так как она почти накладывается на первую.

Система резорцин-анилин

Смеси имеют темно-коричневое окрашивание.

Температуру кристаллизации данной системы на всем протяжении концентраций изучить не удалось. В области растворов, содержащих от 10 до 56 мол. % резорцина, кристаллизацию нельзя было вызвать даже внесением затравок. При понижении температуры смеси сильно переохлаждались, превращались в стекловидную массу. Полученные нами диаграммы кристаллизации почти полностью накладываются одна на другую (рис. 4) и имеют две ветви, одна из них соответствует кристаллизации амина, другая—резорцина¹⁾.

По мнению Н. Н. Ефремова [3], загустевание служит признаком существования химического соединения в системе. Поэтому возможно, что при смешении резорцина с анилином происходит химическое взаимодействие с образованием комплексного соединения, обладающего значительной вязкостью, затрудняющей кристаллизацию.

Таким образом, можно считать, что во всех изученных нами системах происходит химическое взаимодействие с образованием комплексного соединения. С точки зрения теории кислот и оснований Бренстеда [4], Льюиса [5] и Усановича [6] это взаимодействие носит кислотно-основной характер. Роль кислоты выполняют фенолы (резорцин и хинизарин), а амины (анилин, *о*- и *п*-толуидин) проявляют при этом свойства оснований. Разница в свойствах кислоты и основания в большей степени проявляется, по-видимому, в системе резорцин-паратолуидин, так как наличие химического взаимодействия в этой системе на диаграмме кристаллизации выражено более четко.

Выводы

1. Визуально-политермическим методом, до и после нагревания до 200°, изучены кривые кристаллизации систем, содержащих хинизарин с паратолуидином и резорцин с паратолуидином, ортотолуидином и анилином.

2. Диаграммы ликвидуса, полученные для первых трех систем, указывают на наличие химического взаимодействия между компонентами.

3. Диаграмму кристаллизации для системы резорцин-анилин полностью построить не удалось, поэтому определенных выводов о взаимоотношении компонентов системы сделать нельзя.

4. Обработка изученных систем нагреванием до 200°C существенных изменений в системах не вызывает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kremman R. и Rodinis, Monatsch., 27, 125, 1905.
2. Шушуннов В. А. и Зоузолкова З. Журнал Физическая химия 22, 167, 1948.
3. Ефремов Н. Н. Известия СФХА АН СССР 14, 63, 1941.
4. Brönsted, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 718, 1923.
5. G. N. Zewis, J. Franke Inst. 226, 293, 1938.
6. Усанович М., Журнал общей химии. 9, 182, 1939.

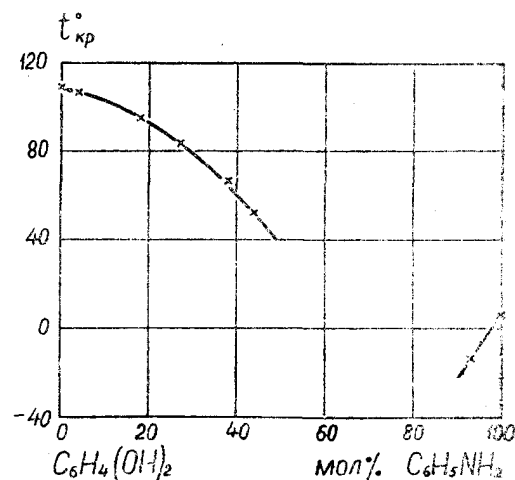


Рис. 4.

¹⁾ На рис. 4 приведена диаграмма системы до ее нагревания.